Die Verbreitung des Hesperidins bei den Galieae

(Ein neuer Fall von chemischen Rassen)

Von

Dr. Gustav Klein

Aus dem pflanzenphysiologischen Institut der Universität in Wien
(Nr. 168 der II. Folge)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. November 1921)

Seit den ausführlichen Untersuchungen Borodin's,[1] der etwa 3000 Pflanzen auf Hesperidin prüfte, sind wir über die Verbreitung und Verteilung dieses Glykosids im Pflanzenreich sehr gut orientiert. Leider ist diese russische Abhandlung schwer zugänglich, so daß eine Überprüfung auf Grund der neueren Erfahrungen bis jetzt nur ganz bruchstückweise erfolgte. Durch die Befunde von Pfeffer[2] an Hesperideen, von Molisch[3] an *Linaria*-Arten, von Brunswik[4] an Labiaten, Scrophulariaceen und *Anthurium*-Arten und durch die umfassenden Ergebnisse Borodin's wurde die auch für viele andere Pflanzenstoffe geltende, interessante Tatsache festgestellt, daß innerhalb der Familien, Gattungen und selbst Arten das Vorkommen des Hesperidins kein geschlossenes, sondern sprunghaftes, aber für die einzelnen Formen konstantes ist.

---

[1] Ich entnahm die Daten aus Borodin's Werk einem ausführlichen Referat von Prof. R. Westling (Stockholm). Orig. Borodin J., Sitzungsber. d. bot. Sekt. d. Ges. d. Naturf., Petersburg 1883.

[2] Pfeffer W., Hesperidin, ein Bestandteil einiger Hesperideen. Bot. Ztg. 1874, Bd. 32, p. 229.

[3] Molisch H., Über einen leicht krystallisierbaren organischen Körper bei *Linaria*-Arten. Ber. d. Deutschen bot. Ges., 35. Bd., 1917, p. 99.

[4] Brunswik H., Über neuere Verfälschungen und Verschlechterungen von Drogen. Zeitschr. d. österr. Apothekerver., 1920, 58. Jahrg., p. 201. — Über Hesperidinsphärite im lebenden Hautgewebe von *Anthurium Binotii* Linden Ber. d. Deutschen bot. Ges., 1921, Bd. 39, p. 208.

Bei den Rubiaceen ist Hesperidin bisher nicht festgestellt worden, obzwar nach Borodin sowohl die im System vorangehenden Familien der Polemoniaceen, Scrophulariaceen und Acanthaceen, wie die nachfolgenden Valerianaceen, Dipsacaceen, Lobeliaceen, Campanulaceen und Compositen im wechselnden Verhältnis von 10 bis 40 % ihrer Arten diesen Stoff führen. Ich konnte nun auch unter den Rubiaceen bei einigen *Galium*-Arten Hesperidin nachweisen. Hier liegen aber die Verhältnisse vom Standpunkt der Systematik, Pflanzenverwandtschaft wie der Chemie so eigenartig, daß sie einer eingehenden Untersuchung wert schienen.

Chemisches Verhalten der Substanz.

Legt man die Blüten oder Blattflächenschnitte, z. B. von *Galium lucidum*, in Glycerin oder konzentrierte KNO_3-Lösung zur Plasmolyse ein, so bilden sich in den Zellen weißliche, stark lichtbrechende Tropfen. In 10 % Na_2CO_3 oder Kalkwasser erhält man intensiv gelbe Ballen oder Tropfen. Kocht man die Gewebe in Glycerin oder tötet mit Aceton, Eisessig, 10 % oder konzentrierter Salzsäure, so bilden sich mächtige Schollen, kleinere Kugeln, Nadelbüschel oder Doppelpinsel von schwach gelblicher Farbe.[1] Sehr schöne, große, fast farblose Nadelbüschel erhält man durch mäßiges Erwärmen der Pflanzenteile, riesige Schollen durch die gleiche Behandlung von Schnitten mit Paraffinöl, eine Methode, die sich mir für die mikrochemische Krystallisation des Hesperidins im Gewebe überall sehr bewährte.

Alle Krystalle zeigen im polarisierten Licht Doppelbrechung. Sie sind unlöslich in den schon genannten Fällungsmitteln, lösen sich in Kali- und Natronlauge mit tiefgelber Farbe und färben sich in konzentriertem Ammoniak goldgelb, ohne sich zu lösen. Nach einstündigem Erhitzen ist die Lösung gelb, die Krystalle nur etwas abgeschmolzen, erst nach 24 stündigem Erhitzen im Proberöhrchen gelöst. Sie färben sich in 10 % Na_2CO_3 tiefgelb und lösen sich erst in 20 % Na_2CO_3 nach mehrstündigem Erwärmen teilweise. In Kalkwasser färben sich die Krystalle auch nach Erhitzen nur goldgelb bis braun. Auch Chloralhydrat löst in der Kälte nicht, beim Erwärmen nur langsam und teilweise. Dagegen löst sich die Substanz in konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. In konzentrierter Salpetersäure färben sich die Schollen gelb und lösen sich in der Wärme momentan.

---

[1] Bei Behandeln mit HCl erscheinen die Sphärite meist grün bis blau von dem adsorptiv beim Auskrystallisieren mitgerissenen Rhinanthocyan; siehe Molisch H., »Indigo«. In Wiesner's »Rohstoffe des Pflanzenreiches usw.«, II. Aufl., 1903, Bd. I, p. 423, und Nestler A., »Zur Kenntnis des Rhinanthocyans«, Ber. d. Deutschen bot. Ges., 1920, p. 117.

Die Substanz gehört also zu den echten Hesperidinen im Sinne Tunmann's.[1]

In der lebenden Zelle dürfte das Hesperidin hier immer gelöst sein, wenigstens konnte ich es nie krystallisiert finden. Aber schon beim Antrocknen fällt die Substanz meist in lockeren Schollen aus; in dieser Form ist es auch immer im Herbarmaterial. Steckt man frisch abgeschnittene Sprosse von dem relativ großblätterigen *Galium Schultesii* teilweise unter Wasser, so findet man nach einem Tage — wohl infolge des durch die Spaltöffnungen eintretenden Wassers — über die ganze Blattunterseite die Schließ- und Nebenzellen der Spaltöffnungen mit Hesperidinschollen wie ausgegossen, das übrige Gewebe frei.

Systematisches Verhalten.

1. Innerhalb der Familie der Rubiaceen konnte ich Hesperidin nur bei der Gattung *Galium* feststellen, bei den anderen nicht (Tabelle I).

Die Untersuchungen beschränkten sich hauptsächlich auf die einheimischen Vertreter aus der Untergruppe der *Galieae.* Von fremdländischen Vertretern aus anderen Gruppen dieser Familie untersuchte ich nur die mir aus den Glashäusern zugänglichen lebenden als Stichproben, da eine systematische Durchmusterung weder möglich noch geplant war.

Tabelle I*a*.

Vorkommen von Hesperidin in der Familie der Rubiaceae.

Nr.	Gruppe (Untergruppe)	Art	Hesperidingehalt
1	*Cinchonoideae*	*Rondeletia amoena*	—
2	»	» *speciosa*	—
3	*Coffeoideae*	*Coffea arabica*	—
4	»	*Hydnophytum montanum*	—
5	»	*Ixora odorata*	—
6	»	*Myrmecodia tuberosa*	—
7	»	*Pavetta caffra*	—
8	»	» *indica*	—
9	»	*Psychotria brasiliensis*	—
10	» Untergruppe *Galieae*	7 *Galium*-Arten	+

[1] Tunmann O., Über krystallinische Ausscheidungen in einigen Drogen (Hesperidine) usw. Verh. Naturf. Ges. Salzburg 1910, II, 1, p. 113.

Tabelle I *b*.

Vorkommen von Hesperidin in der Untergruppe der Galieae.

Gattung		Art	Hesperidin-führend
I.	*Sherardia*	*arvensis* L.	—
II.	*Asperula*	*odorata* L.	—
		glauca Bess.	—
		canescens Vis.	—
		aristata L.	—
		cynanchica L.	—
III.	*Crucianella*	*latifolia* L.	—
IV.	*Galium*	7 Arten (siehe Tabelle II)	+
		28 Arten (siehe Tabelle II)	—
V.	*Vaillantia*	*muralis* L.	—
VI.	*Rubia*	*peregrina* L.[1]	—
		tinctorum L.[1]	—

Die mikrochemische Prüfung wird dadurch sehr erleichtert, daß alle Pflanzen ausnahmslos entweder hesperidinfrei sind oder den Stoff so reichlich führen, daß er fast in jedem Blütchen und Blättchen krystallisiert zu finden ist.[2]

2. Bei *Galium* ist die Verbreitung eine sehr interessante. Von den zirka 35 im Gebiete des alten Österreich-Ungarn vorkommenden Arten führen es nur sieben, die anderen nie. Diese 7 Arten sind aber innerhalb der Gattung nicht regellos verteilt, sondern bilden einen zusammenhängenden Formenkreis (Tabelle II).

[1] Zur Untersuchung wurde größtenteils frisches Material, nur bei *Rubia* und einigen *Galium*-Arten Herbarpflanzen verwendet. Bei den folgenden Tabellen wird, wo es von Bedeutung erscheint, »frisch« oder »Herbar« immer angegeben.

[2] Zur Durchprüfung wurden die Pflanzenproben in 10% HCl aufgekocht und nach dem Abkühlen in Chloralhydrat gelegt. In dem entfärbten Medium sieht man übersichtlich die leuchtenden Sphärite etc. des gefällten Hesperidins.

Tabelle II.

Vorkommen von Hesperidin in der Gattung Galium.

Zeichenerklärung:

— bedeutet nicht vorhanden, ++ ziemlich viel, +++ viel, ++++ sehr viel vorhanden.

Aus Raummangel konnten Standort, Jahr und Name des Sammlers nicht angegeben werden.

Art	Anzahl der Standorte		Hesperidingehalt	Anmerkung
	frisch	Herbar		
G. *cruciata* Scop.	4	2	—	
vernum Scop.	3	2	—	
pedemontanum All.		2	—	
rotundifolium L.	2	2	—	
boreale L.	3	1	—	
rubioides L.		2	—	
trifidum L.		2	—	
palustre L.	1	1	—	
constrictum Chaub.		2	—	
tricorne With.	1	2	—	
parisiense L.		1	—	
divaricatum Lam.		1	—	
uliginosum L.	1	2	—	
aparine L.	5	1	—	
spurium L.	1	2	—	
murale (L.) All.	1	1	—	
silvaticum L.	2	1	—	
verum L.	4	2	—	
purpureum L.		2	—	
rubrum L.		3	++ oder —	
aristatum L.		3	++ oder —	
Schultesii Vest.	2	2	+++	
lucidum All.	3	2	++++	
meliodorum G. Beck.		2	++++	
cinerum All.		1	++	siehe Tab. III Formenkreis *mollugo*
mollugo L.			++ +++oder —	siehe Tab. III Formenkreis *mollugo*
Leyboldii H. Br.		2	—	
helveticum Weig.		1	—	
margaritaceum Kern.		1	—	
baldense Spreng.		1	—	
hercynicum Weig.		1	—	
asperum Schreb.	2	1	—	
austriacum Jacq.	2	1	—	
anisophyllum Vill.	2	1	—	

Das Herbarmaterial stammt größtenteils aus dem Herbar des botanischen Gartens in Wien. Alles frische Material wurde von dem *Galium*-Spezialisten, Herrn Direktor Karl Ronniger bestimmt, dem ich auch an dieser Stelle für sein bereitwilliges Entgegenkommen und die langwierige Untersuchung wärmstens danke.

In der systematischen Reihe[1] tritt Hesperidin zum erstenmal bei *Galium rubrum* in mittlerer Menge auf, bei Exemplaren anderer Standorte fehlt es auch. Dasselbe gilt für *G. aristatum*. Sehr reichlich und konstant ist es bei den folgenden: *G. Schultesii, lucidum, meliodorum* und *cinereum*; im Formenkreis von *G. mollugo* schwankt es wieder, ist in derselben Varietät bald vorhanden, bald nicht und fehlt von der folgenden Art, *G. Leyboldii*, an wieder vollständig. Bei *G. rubrum* und *aristatum* hatte ich nur je 3 Herbarexemplare verschiedener Standorte zum Vergleich, dagegen untersuchte ich hunderte Pflanzen vom Formenkreis *mollugo* frisch und aus Herbar und konnte in diesem Falle die Verhältnisse eindeutig festlegen.

3. Die folgende Tabelle III soll eine Übersicht über das Vorkommen von Hesperidin bei den untersuchten Varietäten und Formen der Spezies *G. mollugo* nach der gegenwärtigen systematischen Gliederung von H. Braun schaffen.

Die Tabelle kann natürlich keinen Anspruch auf Vollkommenheit erheben, da Formen fehlen, die ja möglicherweise andere Verhältnisse zeigen könnten und auch bei einer größeren Zahl von Standorten ein klareres Bild entstanden wäre. Im Prinzip hätte sich freilich nicht viel geändert und darum genügt sie dem angestrebten Zweck vollkommen. Die Zahlen in der Tabelle beziehen sich nur auf Standorte nicht untersuchter Pflanzen; von manchen Varietäten, speziell *genuinum* und *pycnotrichum* wurden an die hundert Pflanzen geprüft.

Aus der Übersicht ersieht man, daß bei fast allen untersuchten Varietäten von *Galium mollugo* Individuen mit und solche ohne Hesperidin gefunden wurden.

Dieses gelegentliche Vorkommen könnte nun klimatisch, am gleichen Ort durch Standortsverhältnisse — Licht oder Schatten, feuchter oder trockener, guter oder schlechter Boden — oder durch das verschiedene Alter bedingt sein. Dem ist aber nicht so.

Das Alter spielt keine Rolle. Ein Stock, der Hesperidin führt, hat es vom zeitlichen Frühjahr bis in den Herbst an allen oberirdischen Organen. Stöcke von *Galium genuinum* und *pycnotrichum*, die mir im Frühjahr zur Blütezeit durch ihren Reichtum an Hesperidin aufgefallen waren, wurden auch im Juli, August und Anfang Oktober untersucht. Immer konnte das Hesperidin in ungefähr gleicher Menge, wenn auch etwas weniger als zur Blütezeit, festgestellt werden. Selbst die am Stock schon vertrockneten Blätter

[1] Nach Fritsch K., Exkursionsflora für Österreich. Wien 1909, II. Aufl.

Tabelle III.

Varietas		Forma		Anzahl der Standorte			
				frisch		Herbar	
				+	—	+	—
a	*genuinum* (H. Braun)	α	*typ.*	4	8		3
		β	*pubescens* (Schrader)			1	2
		β''	*pycnotrichum* (H. Braun)	13	17	2*	2
b	*angustifolium* (Leers)	α	*typ.*	1	1		2
c	*tiroliense* (H. Braun)	α	*typ.*			1	2
		β	*decolorans* (Gr. et Godr.) = *angustifolium* × *verum*			2	1
d	*elatum* (Thuill.)	α	*typ.*	1	1	2	3
		β	*brevifrons* (Borbas et H. Br.)			1	
f	*erectum* (Huds.)	α	*typ.*	1	2	3	2
		β	*hirtifolium* (H. Braun)	1	1		
g	*praticolum* (H. Braun)	α	*typ.*		1		4
h	*dumetorum* (Jordan)	α	*typ.*	1	3	1	1

zeigten es in Schollen krystallisiert, wenn auch gelegentlich korrodiert, worauf später noch zurückzukommen sein wird. Nur die Blätter, welche schon seit Wochen verdorrt und von Pilzen ganz durchsetzt waren, hatten nichts mehr. Nach dem trockenen, heißen

Sommer trieben die Stöcke durch den Regen im September neue Sprosse und sogar Blüten. Auch in diesen war reichlich Hesperidin. Der Stoff ist also im einzelnen Stock durch die ganze Vegetationszeit konstant.

Das Klima erscheint nicht maßgebend, wiewohl ja die Annahme möglich war, da wir von anderen Stoffen wissen, daß sie in ihrem Entstehen vom Klima abhängig sind, z. B. im wärmeren Klima reichlicher oder sogar ausschließlich auftreten.

Nun zeigten aber frische und Herbarproben aus verschiedenen Gegenden Österreichs — Tiefland und Gebirge —, von Dalmatien, Kreta und Kleinasien durchaus keine Gesetzmäßigkeit, denn Pflanzen derselben Varietät in derselben Gegend führen teils Hesperidin, teils nicht. Tabelle IV möge dies an einem Beispiel erläutern.

Tabelle IV.

Galium mollugo var. erectum Huds.

Nr.	Standort	Hesperidingehalt	
		frisch	Herbar
1	bei Wien (Nußberg)	—	
2	bei Wien (Kaltenleutgeben)	++	
3	bei Wien (Haschhof)	+++	
4	Waldviertel (Niederösterreich)	—	
5	Mittelrhein		+++
6	Böhmen		+++
7	Kreta		—
8	Trapezunt		—
9	Spanien		+++

Auch die Möglichkeit der Beeinflussung durch Standortsverhältnisse muß verneint werden. Dafür spricht besonders die Tatsache, daß von Stöcken, die unter genau denselben Bedingungen, oft nur einige Dezimeter oder Meter voneinander entfernt stehen, der eine reichlich Hesperidin führt, der andere nicht (Tabelle V). Freilich muß erwähnt werden, daß von den bestuntersuchten Varietäten *pycnotrichum* und *genuinum*, Pflanzen, die unter Büschen oder Bäumen, also im starken Schatten standen, nie Hesperidin zeigten, doch will das nach dem vorher Gesagten nichts dagegen besagen.

Aus diesen wenigen Beispielen, die leicht vervielfacht werden könnten, geht klar hervor, daß es innerhalb der Varietäten von *Galium mollugo* systematisch nicht unterscheidbare Individuen gibt,

die konstant Hesperidin führen und andere, die es nicht führen. Äußere Einflüsse können dafür nicht verantwortlich gemacht werden.

Es sind also innerhalb der Varietäten eindeutig bestimmbare chemische Rassen vorhanden.

Solche chemische Rassen ohne andere systematische Kennzeichen sind ja schon einige bekannt und werden in der Natur sicher häufiger vorkommen. Es sei nur an die süßen und bitteren Mandeln (*Amygdalus communis* L. var. *amara*) erinnert, die Schindler[1] in Persien, Capus[2] in Turkestan ohne äußeres unterscheidendes Merkmal nebeneinander fanden, oder an die süße Eberesche (*Sorbus aucuparia* var. *dulcis*), die Kraetzl[3] ebenso in Mähren neben den herbfrüchtigen wild feststellte; an die Santonin führende Varietät *Artemisia maritima* var. *Steckmanniana*[4] und schließlich an die physiologischen Rassen bei niederen Organismen, wie sie Eriksson[5] beim Getreiderost aufdeckte.

Tabelle V*a*.

Galium mollugo var. genuinum aus der Umgebung Kahlenbergerdorfs bei Wien.

Nr.	Aussehen des Stockes	Standort	Hesperidingehalt
1	stark, verzweigt, dichte Rispe	auf einer sonnigen Wiese, an einer Südmauer	—
2	stärker als 1, lockere Rispe	ebendort, 1½ *m* von 1	+++
3	schwächer, dichter als 1	2 *m* von 1	—
4	stark, unverzweigt	15 *m* von 1	++
5	sehr stark, dicht verzweigt	auf der Wiese, 20 *m* von 1	—
6	stark, verzweigt	Rand eines Weingartens, sonnig, 10 *m* von 1	—

[1] Schindler, Reisen im südlichen Persien. 1879.

[2] Capus, Ann. d. scienc. nat. 1884. — Nach Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, II. Leipzig 1917, p. 1474.

[3] Kraetzl, Die süße Eberesche. 1890; nach Schneider, C. R. Illustr. Handbuch d. Laubholzkunde, I. Bd., Jena 1906.

[4] Nach Wiesner J. v., Über die chemische Beschaffenheit des Milchsaftes der *Euphorbia*-Arten etc. Diese Sitzungsber., 121. Bd., p. 7.

[5] Eriksson J., Eine allgemeine Übersicht der wichtigsten Ergebnisse der schwedischen Getreiderostuntersuchungen. Bot. Zentralbl. 1897

Tabelle V*b*.

Galium mollugo var. pycnotrichum aus der Umgebung Kahlenbergerdorfs.

Nr.	Aussehen der Pflanze	Standort	Hesperidin-gehalt
1	lockerer, hoher Stock	steiniger, sonniger Südhang mit Grasnarbe	++++
2	niedrig, unverzweigt	zirka 2 *m* von 1	++++
3	mittelstark, verzweigt	zirka 4 *m* von 1, am Wiesenhang	—
4		zwischen vereinzelten Sträuchern am Hang	—
5		wie 4, zirka 8 *m* von 1	++
6, 7, 8		lehmiger Steinbruch, zirka 30 *m* von 1, Südhang	—
9	dichtbeblättert, üppig grün	Fuß des Steinbruches, dichter Baumschatten	—
10	stark, dichte Rispe	Rand eines Weingartens im Tal	—
11	mittelstark, schwach verzweigt	wie 10, 4 *m* von 10	++
12	schwach, wenig verzweigt	1 *m* von 11	—

Von diesem Gesichtpunkt aus wäre es interessant gewesen, Bastarde auf ihr Verhalten dem Hesperidin gegenüber zu prüfen. Die sicher bestimmten Bastarde, welche ich im Herbar des botanischen Gartens vorfand, ergaben folgendes (Tabelle VI). Dort, wo mindestens eines der Eltern sicher Hesperidin hatte, wie bei den Bastarden *G. mollugo* × *G. lucidum* (4 und 5), führen auch diese den Stoff. Im Falle *G. decolorans* (1 und 2) wäre es naheliegend, anzunehmen, daß die Mutterpflanze *G. mollugo* var. *angustifolium* Hesperidin gehabt habe, da *verum* dieses nie führt. Bei *decolorans* (3), *delicatum* und *Schultzei* endlich wäre die einfachste Erklärung die, daß gerade die in Betracht kommenden Partner (*G. mollugo*, *m.* var. *angustifolium* und *rubrum*) hesperidinfrei waren.

Jedenfalls stimmen die Fälle 1 bis 3 mit der Annahme überein, daß die Varietät *mollugo* var. *angustifolium* eine hesperidinfreie und -führende Rasse in sich birgt. Mehrjährige Zuchtversuche könnten hier erst eindeutige Ergebnisse bringen.

Tabelle VI.

Verhalten von Galiumbastarden bezüglich des Hesperidingehaltes.

Nr.	Kreuzungsprodukt (Name)	Hesperidingehalt
1		+++
2	*G. verum*×*mollugo* var. *angustifolium* (*G. decolorans* Gr. et Godr.)	+++
3		—
4	*G. mollugo*×*lucidum*	+++
5		+++
6	*G. mollugo*×*verum* (*G. Schultzei*)	—
7	*G. mollugo*×*rubrum* (*G. delicatum* Porta)	—

Autolyse des Hesperidins.

Schließlich sei noch eine interessante Tatsache hervorgehoben, die an *G. mollugo* var. *pycnotrichum* festgestellt werden konnte. Mit Ausnahme dieser kann man alle hesperidinführenden *Galium*-Arten, die mir frisch zur Verfügung standen, langsam oder schnell, am Licht oder im Finstern, frei oder zwischen Filterpapier trocknen, das Hesperidin krystallisiert in Schollen aus und bleibt unverändert. Auch am Stengel im Freien verdorrte Blätter behalten es. Nur wenn das Gewebe schon von Pilzen durchsetzt ist, findet man das Hesperidin größtenteils abgeschmolzen. Läßt man aber Exemplare von *G. mollugo* var. *pycnotrichum* langsam, z. B. am Tisch freiliegend, trocknen, so verschwindet der krystallisierte Stoff vollständig, nach 8 bis 14 Tagen findet man von Sphäriten keine Spur mehr, während rasch und scharf getrocknete Exemplare auch nach 20 Jahren den Stoff unverändert zeigen, wie die beiden Herbarexemplare (siehe Tabelle III,*) beweisen. Von anderen Varietäten konnte ich ein teilweises Abschmelzen nur an je einem Exemplar von *G. mollugo* var. *genuinum* und var. *procurrens* Briguet feststellen.

Schon Tunmann[1] legte sich die Frage vor, wieso es kommt, daß die Hesperidinkrystalle von *Citrus* und *Hyssopus officinalis*

[1] Tunmann O., Über das Hesperidin und die Krystalle in *Hyssopus officinalis.* Auto Ref. Apoth. Ztg. Berlin 1915, p. 214.

noch nach 40 Jahren erhalten sind, während sie in *Verbascum* und *Tilia* überwiegend verschwinden. Ob es der Einfluß des Trocknens oder anderer Stoffe auf das schwer spaltbare Glykosid sei, will er noch nicht entscheiden. Diesbezügliche Versuche, die er ankündigte, dürften nicht vollendet worden sein.

Bei *Galium* liegt ein ähnlicher Fall vor. Hier ist der Einfluß des Trocknens festgestellt und sicher ein Fall von Autolyse vorhanden. Daß diese nur bei *G. pycnotrichum* auftritt, kann daran liegen, daß hier ein Hesperidin von abweichender Konstitution vorliegt oder ein spezifischer fermentativer Apparat, der den anderen fehlt.

Zusammenfassung.

Auch in der Familie der *Rubiaceae* konnte Hesperidin gefunden werden, und zwar nur bei der Gattung *Galium*.

Innerhalb dieser Gattung führt nur ein bestimmter, zusammenhängender Artenkreis, nämlich *G. rubrum, aristatum*, *Schultesii*, *lucidum*, *meliodorum, cinereum* und *mollugo* diesen Stoff.

Die Arten *Schultesii, lucidum*, *meliodorum* und *cinereum* enthalten Hesperidin konstant in jedem Exemplar, die beiden ersten und die letzte Art wechselnd.

Dieses wechselnde Vorkommen konnte im Formenkreis *G. mollugo* geklärt werden; denn, wie die eingehende Prüfung ergab, hängt es weder vom Klima, noch Standort, noch vom Alter des Individuums ab, sondern ist von Exemplar zu Exemplar verschieden, aber für jedes konstant.

Es liegen also noch innerhalb der Varietäten systematisch nicht greifbare chemische Rassen vor, die durch das reichliche Vorhandensein oder gänzliche Fehlen von Hesperidin charakterisiert sind.

Bei *Galium mollugo* var. *pycnotrichum* konnte im Gegensatz zu den meisten anderen *Galium*-Formen beim langsamen Trocknen ein gänzliches Verschwinden der im Gewebe krystallisierten, schwer hydrolysierbaren Substanz als regelmäßige Erscheinung konstatiert werden, die den Beobachtungen Tunmann's an *Tilia* und *Verbascum* entspricht.
